

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-102469

(43)Date of publication of application : 20.04.1989

(51)Int.Cl.

G03G 5/06  
C09B 26/02

(21)Application number : 62-260531

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1987

(72)Inventor : KURODA MASAMI  
NAKAMURA YOICHI  
KOSHO NOBORU

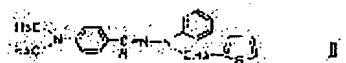
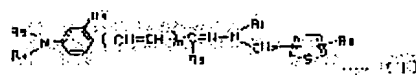
## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the sensitivity and repetitive characteristics of a photosensitive body by incorporating a specific hydrazone compd. into a photosensitive layer.

**CONSTITUTION:** The hydrazone compd. expressed by the formula 1 is incorporated as an electric charge transferable material into the photosensitive layer of the photosensitive body. In the formula, R1 denotes (substd.) aryl; R2WR6 denote H, halogen, alkyl, etc.; n denotes 0, 1. The compd. expressed by the formula II is usable as the compd. expressed by the formula.

The photosensitive layer may be formed to both of a single layer type and lamination type. The sensitivity to a semiconductor laser is enhanced if a phthalocyanine compd., etc., are used as an electric charge generating material.



## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-102469

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>G 03 G 5/06  
C 09 B 26/02

識別記号

3 2 2

庁内整理番号

7381-2H  
7921-4H

⑬ 公開 平成1年(1989)4月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用感光体

⑮ 特 願 昭62-260531

⑯ 出 願 昭62(1987)10月15日

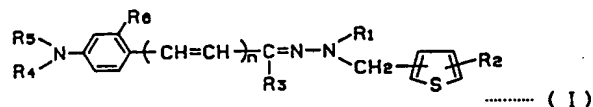
⑰ 発 明 者 黒 田 昌 美 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 中 村 洋 一 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 古 庄 昇 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 電子写真用感光体

## 2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物のうちの少なくとも一種類を含む感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。



〔式(I)中、R<sub>1</sub>は置換基を有してもよいアリール基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アリル基、置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基を表し、nは0または1を表す。〕

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真用感光体に関し、詳しくは導電性基体上に形成せしめた感光層の中に、新規なヒドラゾン化合物を含有することを特徴とする電

子写真用感光体に関する。

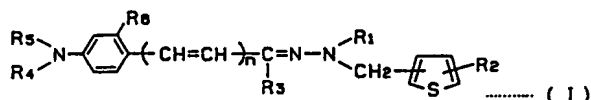
## 〔従来の技術〕

従来より電子写真用感光体(以下感光体とも称する)の感光材料としてはセレンまたはセレン合金などの無機光導電性物質、酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムなどの無機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたもの、ポリ-N-ビニルカルバゾールまたはポリビニルアントラセンなどの有機光導電性物質、フタロシアニン化合物あるいはビスアゾ化合物などの有機光導電性物質、またはこれら有機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたものなどが利用されている。

また感光体には暗所で表面電荷を保持する機能、光を受容して電荷を発生する機能、同じく光を受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの層でこれらの機能をあわせもったいわゆる単層型感光体と、主として電荷発生に寄与する層と暗所での表面電荷の保持と光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を積層したいわゆる積層型感光体がある。これらの感光体を用いた

電子写真法による画像形成には、例えばカールソン方式が適用される。この方式での画像形成は暗所での感光体へのコロナ放電による帯電、帯電された感光体表面上への露光による原稿の文字や絵などの静電潜像の形成、形成された静電潜像のトナーによる現像、現像されたトナー像の紙などの支持体への転写、定着により行われ、トナー像転写後の感光体は除電、残留トナーの除去、光除電などを行った後、再使用に供される。

近年、可とう性、熱安定性、膜形成性などの利点により、有機材料を用いた電子写真用感光体が実用化されてきている。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2, 4, 7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許第3484237号明細書に記載)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543号公報に記載)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10735号公報に記載)などである。さらに、新規ヒドラゾン化合物も数多く実用化されている。



〔式(I)中、R<sub>1</sub>は置換基を有してもよいアリール基を表し、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アリル基、置換基を有してもよいアリール基、アラルキル基を表し、nは0または1を表す。〕

#### 〔作用〕

前記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物を感光層に用いた例は知られていない。本発明者らは、前記目的を達成するために各種有機材料について鋭意検討を進めるなかで、これらヒドラゾン化合物について数多くの実験を行った結果、その技術的解明はまだ充分なされていないが、このような前記一般式(I)で示される特定のヒドラゾン化合物を電荷輸送性物質として使用することが、電子写真特性の向上に極めて有効であることを見出し、高感度で繰り返し特性の優れた感光体を得

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

上述のように、有機材料は無機材料にない多くの長所を持つが、しかしながら、電子写真用感光体に要求されるすべての特性を充分満足するものがまだ得られていないのが現状であり、特に光感度および繰り返し連続使用時の特性に問題があった。

本発明は、上述の点に鑑みてなされたものであって、感光層に電荷輸送性物質として今まで用いられたことのない新しい有機材料を用いることにより、高感度で繰り返し特性の優れた複写機用およびプリンタ用の電子写真用感光体を提供することを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明によれば、下記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物のうちの少なくとも一種類を含む感光層を有する電子写真用感光体とする。

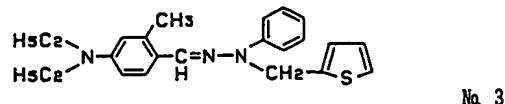
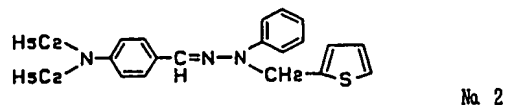
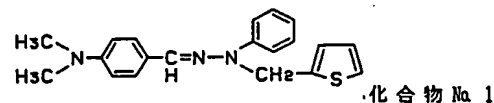


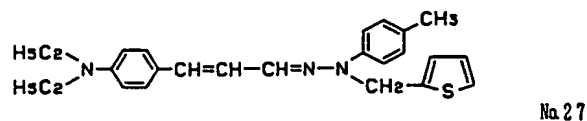
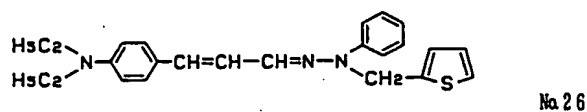
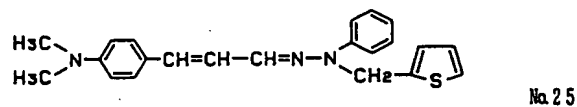
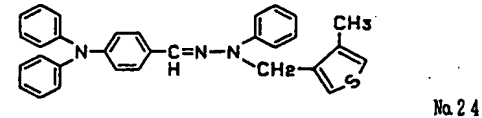
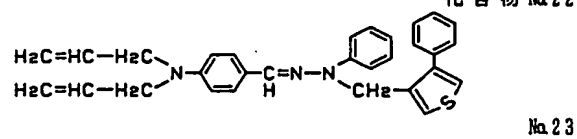
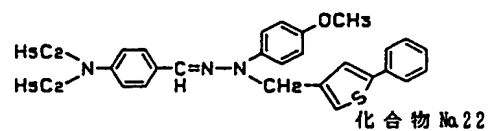
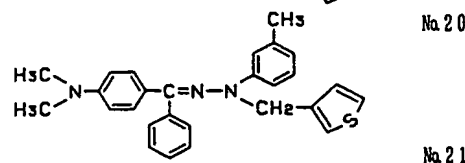
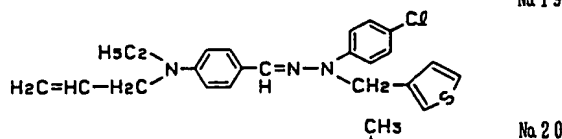
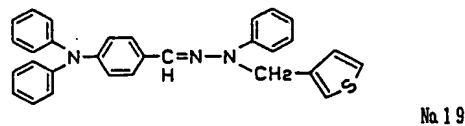
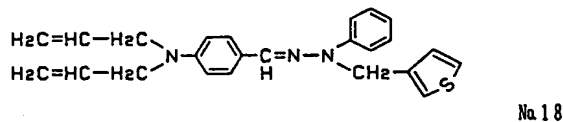
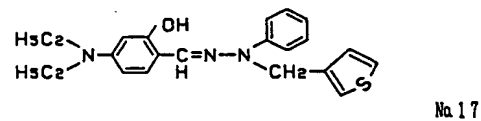
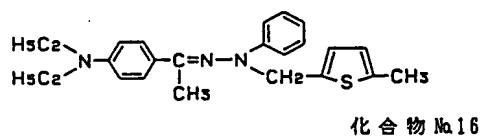
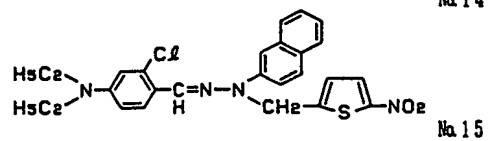
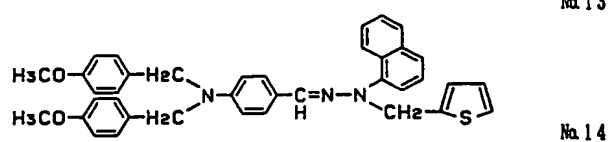
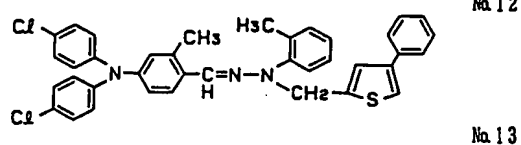
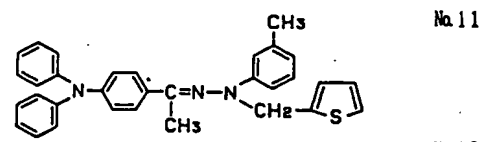
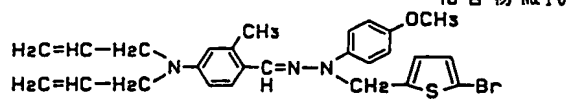
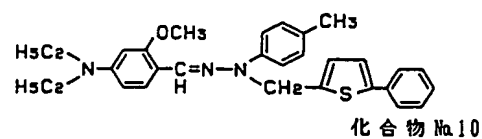
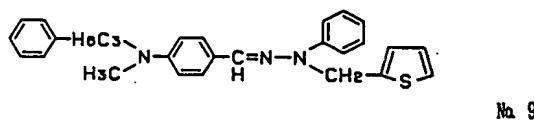
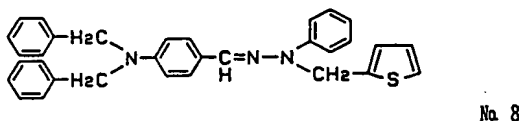
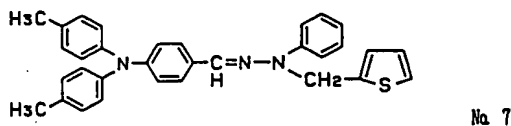
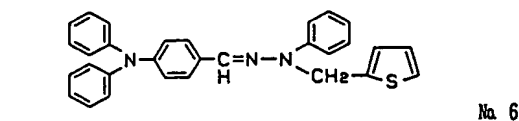
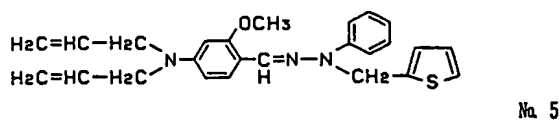
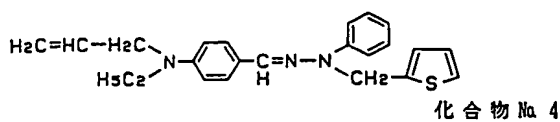
るに至ったのである。

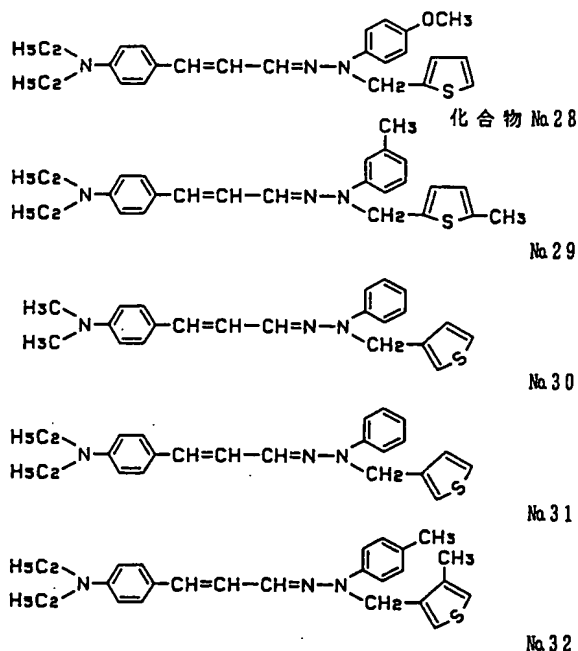
#### 〔実施例〕

本発明に用いられる前記一般式(I)のヒドラゾン化合物は、通常の方法により合成することができる。すなわち、必要に応じて縮合剤として少量の酸を用い、アルコールなどの適当な有機溶媒中でアルデヒド類またはカルボニル化合物とヒドラジン類を縮合させることにより得られる。

こうして得られる一般式(I)で表されるヒドラゾン化合物の具体例を例示すると次の通りである。







本発明の感光体は前述のようなヒドラゾン化合物を感光層中に含有させたものであるが、これらヒドラゾン化合物の応用の仕方によって、第1図、

荷発生層4を保護するためにさらに被覆層7を設けるのが一般的である。

このように、積層型感光体として二種類の層構成をとる理由としては、第2図の層構成の感光体を正帯電方式で用いようとしても、これに適合する電荷輸送性物質は現在まだ見つからないためである。現段階では、積層型感光体で正帯電方式を適用する場合には、第3図に示した層構成の感光体とすることが必要なのである。

第1図の感光体は、電荷発生物質を電荷輸送性物質および樹脂バインダーを溶解した溶液中に分散せしめ、この分散液を導電性基体上に塗布することによって作製できる。

第2図の感光体は、導電性基体上に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダー中に分散して得た分散液を塗布、乾燥し、その上に電荷輸送性物質および樹脂バインダーを溶解した溶液を塗布、乾燥することによって作製できる。

第3図の感光体は、電荷輸送性物質および樹脂

第2図、あるいは第3図に示したごとくに用いることができる。

第1図、第2図および第3図は本発明の感光体のそれぞれ異なる実施例の概念的断面図で、1は導電性基体、20、21、22は感光層、3は電荷発生物質、4は電荷発生層、5は電荷輸送性物質、6は電荷輸送層、7は被覆層である。

第1図は、導電性基体1上に電荷発生物質3と電荷輸送性物質5であるヒドラゾン化合物を樹脂バインダー（結着剤）中に分散した感光層20（通常単層型感光体と称せられる構成）が設けられたものである。

第2図は、導電性基体1上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層4と、電荷輸送性物質5であるヒドラゾン化合物を含有する電荷輸送層6との積層からなる感光層21（通常積層型感光体と称せられる構成）が設けられたものである。この構成の感光体は通常負帯電方式で用いられる。

第3図は、第2図の逆の層構成のものであり、通常正帯電方式で用いられる。この場合には、電

バインダーを溶解した溶液を導電性基体上に塗布、乾燥し、その上に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダー中に分散して得た分散液を塗布、乾燥し、さらに被覆層を形成することにより作製できる。

導電性基体1は感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでも良く、材質的にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属、あるいはガラス、樹脂などの上に導電処理をほどこしたもので良い。

電荷発生層4は、前記したように電荷発生物質3の粒子を樹脂バインダー中に分散させた材料を塗布するか、あるいは、真空蒸着などの方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層6および被覆層7への注入性が重要で、電場依存性が少なく低電場でも注入の良いことが望ましい。電荷発生物質としては、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの

フタロシアニン化合物、各種アゾ、キノン、インジゴ顔料あるいは、シアニン、スクアリリウム、アズレニウム、ビリリウム化合物などの染料や、セレンまたはセレン化合物などが用いられ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。電荷発生層は電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は電荷発生物質の光吸収係数より決まり一般的には $5\mu\text{m}$ 以下であり、好適には $1\mu\text{m}$ 以下である。電荷発生層は電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送性物質などを添加して使用することも可能である。樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ、シリコン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。

電荷輸送層6は樹脂バインダー中に有機電荷輸送性物質として前記一般式(I)で示されるヒドラゾン化合物を分散させた塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時に

である。被覆材料は前述の通り電荷発生物質の光の吸収極大の波長領域においてできるだけ透明であることが望ましい。

被覆層自体の膜厚は被覆層の配合組成にも依存するが、繰返し連続使用したとき残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 実施例1

ボールミルで150時間粉碎した無金属フタロシアニン(東京化成製)50重量部と前記化合物No1で示されるヒドラゾン化合物100重量部をポリエステル樹脂(商品名バイロン200:東洋紡製)100重量部とテトラヒドロフラン(THF)溶剤とともに3時間混合機により混練して塗布液を調整し、導電性基体であるアルミ蒸着ポリエステルフィルム(Al-PE T)上に、ワイヤーバー法にて塗布して、乾燥後の膜厚が $15\mu\text{m}$ になるように感光層を形成して、第1図に示した構成の感光体を作製

は電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ、シリコン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを用いることができる。

被覆層7は暗所ではコロナ放電の電荷を受容して保持する機能を有しており、かつ電荷発生層が感応する光を透過する性能を有し、露光時に光を透過し、電荷発生層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて表面電荷を中和消滅させることが必要である。被覆材料としては、ポリエステル、ポリアミドなどの有機絶縁性皮膜形成材料が適用できる。また、これら有機材料とガラス樹脂、 $\text{SiO}_2$ などの無機材料さらには金属、金属酸化物などの電気抵抗を低減せしめる材料とを混合して用いることもできる。被覆材料としては有機絶縁性皮膜形成材料に限定されることはなく $\text{SiO}_2$ などの無機材料さらには金属、金属酸化物などを蒸着、スパッタリングなどの方法により形成することも可能

した。

#### 実施例2

まず、 $\alpha$ 型無金属フタロシアニンを出発原料とし、二つのリニアモーターを対向して配置した間に $\alpha$ 型無金属フタロシアニンと作用小片としてテフロンビーズを内蔵した非磁性罐体において粉碎するLIMMAC(Linear Induction Motor Mixing and Crashing:富士電機製)処理を20分間行い微粉末化した。この微粉末化された試料1重量部とDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)溶剤50重量部とを超音波分散処理を行った。その後、試料とDMFとを分離濾過し、乾燥して無金属フタロシアニンの処理を行った。

次に、前記化合物No2で示されるヒドラゾン化合物100重量部をテトラヒドロフラン(THF)700重量部に溶かした液とポリメタクリル酸メチルポリマー(PMMA:東京化成製)100重量部をトルエン700重量部に溶かした液とを混合してできた塗液をアルミ蒸着ポリエステルフィルム基体上にワイヤーバー法にて塗布し、乾燥後の膜厚が

15 $\mu$ m になるように電荷輸送層を形成した。このようにして得られた電荷輸送層上に上記の処理をされた無金属フタロシアニン50重量部、ポリエステル樹脂(商品名バイロン200:東洋紡製)50重量部、P M M A 50重量部をT H F 溶剤とともに3時間混合機により混練して塗布液を調整し、ワイヤー法にて塗布し、乾燥後の膜厚が1 $\mu$ m になるように電荷発生層を形成し、第3図に示した構成に対応する感光体を作製した。ただし、本発明に直接関与しない被覆層は設けなかった。

#### 実施例3

実施例1の感光層の組成を、無金属フタロシアニン50重量部、化合物No 3で示されるヒドラゾン化合物100重量部、ポリエステル樹脂(商品名バイロン200:東洋紡製)50重量部、P M M A 50重量部とに変更し、その他は実施例1と同様にして感光層を形成し感光体を作製した。

#### 実施例4

実施例3において、無金属フタロシアニンに変えて例えば特開昭47-37543に示されるようなビス

アゾ顔料であるクロロダイアンプルーを用い、その他は実施例1と同様にして感光層を形成し感光体を作製した。

このようにして得られた感光体の電子写真特性を川口電機製静電記録紙試験装置「S P-428」を用いて測定した。

感光体の表面電位 $V_s$ (ボルト)は暗所で+6.0kVのコロナ放電を10秒間行って感光体表面を正帯電せしめたときの初期の表面電位であり、続いてコロナ放電を中止した状態で2秒間暗所保持したときの表面電位 $V_r$ (ボルト)を測定し、さらに続いて感光体表面に照度2ルクスの白色光を照射して $V_s$ が半分になるまでの時間(秒)を求め半減衰露光量 $E_{1/2}$ (ルクス・秒)とした。また、照度2ルクスの白色光を10秒間照射したときの表面電位を残留電位 $V_r$ (ボルト)とした。また、フタロシアニン化合物を電荷発生物質とした場合、長波長光での高感度が期待できるので、波長780nmの単色光を用いたときの電子写真特性も同時に測定した。すなわち、 $V_s$ までは同様に測定し、次

に白色光の代わりに1 $\mu$ mの単色光(780nm)を照射して半減衰露光量( $\mu$ J/cm<sup>2</sup>)を求め、また、この光を10秒間感光体表面に照射したときの残留電位 $V_r$ (ボルト)を測定した。測定結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例	白 色 光			780nm 波長光		
	$V_s$	$V_r$	$E_{1/2}$	$V_s$	$V_r$	$E_{1/2}$
	ボルト	ボルト	ルクス・秒	ボルト	ボルト	$\mu$ J/cm <sup>2</sup>
1	650	80	5.2	670	70	4.9
2	700	80	5.0	730	60	5.1
3	720	100	5.8	710	70	5.3
4	680	60	4.9	—	—	—

第1表に見られるように、実施例1, 2, 3, 4の感光体は半減衰露光量、残留電位ともに差異はなく、表面電位でも良好な特性を示している。また、780nmの長波長光に対しても、フタロシアニン化合物を電荷発生物質とした実施例1, 2, 3の感光体は優れた電子写真特性を示している。

#### 実施例5

厚さ500 $\mu$ mのアルミニウム板上に、セレンを厚さ1.5 $\mu$ mに真空蒸着し電荷発生層を形成し、次に、化合物No 4で示されるヒドラゾン化合物100重量部をテトラヒドロフラン(T H F)700重量部に溶かした液とポリメタクリル酸メチルポリマー(P M M A:東京化成製)100重量部をトルエン700重量部に溶かした液とを混合してできた塗液をワイヤー法にて塗布し、乾燥後の膜厚が20 $\mu$ mになるように電荷輸送層を形成し、第2図に示した構成の感光体を作製した。この感光体に-6.0kVのコロナ帯電を0.2秒間行い電子写真特性を測定したところ、 $V_s$ =-700V,  $V_r$ =-60V,  $E_{1/2}$ =4.2ルクス・秒と良好な結果が得られた。

#### 実施例6

実施例1で処理された無金属フタロシアニン50重量部、ポリエステル樹脂(商品名バイロン200:東洋紡製)50重量部、P M M A 50重量部をT H F 溶剤とともに3時間混合機により混練して塗布液を調整し、アルミニウム支持体上に約1 $\mu$ m にな

第 2 表 (その1)

化合物 №	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)
6	4.8
7	5.1
8	5.3
9	5.5
10	6.0
11	6.0
12	4.6
13	5.9
14	5.8
15	5.5
16	6.2
17	6.0
18	5.8
19	6.6
20	6.7
21	7.2
22	5.9

るように塗布し、電荷発生層を形成した。次に、化合物№5で示されるヒドラゾン化合物 100重量部、ポリカーボネート樹脂(パンライト L-1250) 100重量部、シリコンオイル 0.1重量部をTHF 700重量部とトルエン 700重量部で混合し、電荷発生層の上に約15 $\mu$ mとなるように塗布し、電荷輸送層を形成した。

このようにして得られた感光体を実施例5と同様にして、-6.0kVのコロナ帯電を0.2秒間行い電子写真特性を測定したところ、V<sub>0</sub>=-760V、E<sub>1/2</sub>=4.6ルクス・秒と良好な結果が得られた。

## 実施例7

化合物№6～№32それぞれについて実施例4と同様にして感光層を形成して感光体とし、「SP-428」を用いて半減衰露光量を測定した結果を第2表に示す。

暗所で+6.0kVのコロナ放電を10秒間行い正帯電せしめ、照度2ルクスの白色光を照射した場合の半減衰露光量E<sub>1/2</sub>(ルクス・秒)を示した。

第 2 表 (その2)

化合物 №	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)
23	6.6
24	5.8
25	5.9
26	5.2
27	4.9
28	6.3
29	6.5
30	7.0
31	5.8
32	5.1

第2表に見られるように、前記ヒドラゾン化合物№6～№32を用いた感光体についても、半減衰露光量E<sub>1/2</sub>、すなわち感度は良好であった。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、導電性基体上に電荷輸送性物質として前記一般式(1)で示されるヒドラゾン化合物を用いることとしたため、正帯電および負帯

電においても高感度でしかも繰り返し特性の優れた感光体を得ることができる。また、電荷発生物質は露光光源の種類に対応して好適な物質を選ぶことができ、一例をあげるとフタロシアニン化合物およびある種のビスアゾ化合物を用いれば半導体レーザプリンタに使用可能な感光体を得ることができる。さらに、必要に応じて表面に被覆層を設置して耐久性を向上することが可能である。

## 4. 図面の簡単な説明

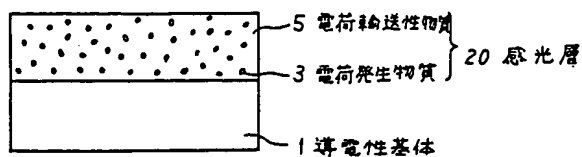
第1図、第2図および第3図は本発明の感光体のそれぞれ異なる実施例を示す概念的断面図である。

1……導電性基体、3……電荷発生物質、4……電荷発生層、5……電荷輸送性物質、6……電荷輸送層、7……被覆層、20、21、22……感光層。

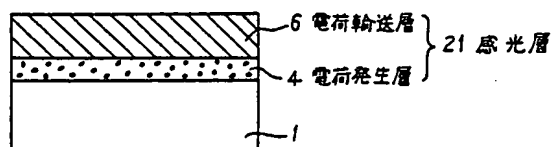
代理人弁護士 山口 敏



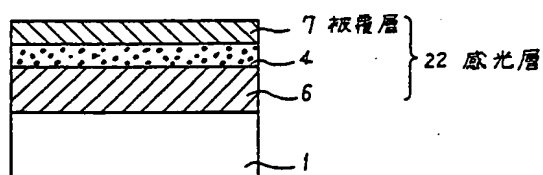




第 1 図



第 2 図



第 3 図